

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-306685

(43)Date of publication of application : 22.11.1996

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
C23C 16/40  
C23C 16/44  
H01L 21/31

---

(21)Application number : 08-132574

(71)Applicant : SIEMENS AG

(22)Date of filing : 01.05.1996

(72)Inventor : ZVONIMIR GABRIC  
SPINDLER OSWALD

---

(30)Priority

Priority number : 95 19516669 Priority date : 05.05.1995 Priority country : DE

---

(54) METHOD FOR DEPOSITING SILICON OXIDE LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a homogeneous silicon oxide layer by an ozone activation TEOS process.

SOLUTION: A silicon oxide layer is deposited by air phase deposition activated by ozone under the use of tetraethylorthosilicate(TEOS). In that case, the initial flow rate of the TEOS to the ozone is changed to a small normal flow rate according to the increase of ozone.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the precipitation method of a silicon oxide layer.

[0002]

[Description of the Prior Art]A silicon oxide layer can especially be formed by what is called the gaseous phase depositing (CVD) method based on TEOS (tetraethyl orthosilicate). It is publicly known by adding ozone to a gas stream to activate a gaseous phase deposit. It is a fault that the various deposit characteristics are dependent on a substrate in an ozone activation TEOS process. Therefore, the deposit rate of a thermal oxidation thing becomes lower than silicon.

[0003]FUJINO (KFujino), NISHIMOTO (Y. Nishimoto), Publication J.Electrochem.Soc. by TOKUMASU (N. Tokumasu) and Maeda (KMaeda) "the dependency (Dependence.) of the deposit characteristic to the substrate in TEOS and the ozone CVD method under atmospheric pressure The 138th volume of of Deposition Characteristics on Base Materials in TEOS and OzoneCVD at Atmospheric Pressure", The corrective strategy for depositing the 1st layer with a low ozone level first, and depositing with a high ozone level in the thickness of a request of the 2nd layer after that is proposed by the 550th page in No. 2 and February, 1991. By this method, since two separated layers arise, there is a fault that it cannot prevent certainly, about the uneven deposit accompanied by formation of a cave and/or stoichiometrical change being performed. Technical processing of this process becomes complicated in order newly to have to adjust the deposit rate of both layers.

[0004]Publication J.Electrochem.Soc. by the same author as the after that above-mentioned literature, etc. "a surface transformation (Surface Modification of Base Materials.) of the substrate for TEOS/O<sub>3</sub> atmospheric pressure chemical vacuum deposition The 139th volume

of for TEOS/O<sub>3</sub> Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition", Using nitrogen or argon plasma for the gaseous phase deposit of silicon oxide by TEOS by which ozone activation was carried out is known from the 1690th page in No. 6 and June, 1992. Surface energy is equalized by putting the surface to nitrogen plasma so that the germ crystal with a uniform layer which should deposit to the original TEOS process performed after that may be attained. When using argon plasma, surface energy is equated as the molecular structure of the different surface by carrying out the SUPPATA ring of the uneven layer is eliminated. However, in order that these processes may also cause layer quality and dissatisfied reproducibility with a defect, there is a problem in using it for manufacture.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There is a technical problem of this invention in avoiding the above-mentioned fault in the case of an ozone activation TEOS process.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This technical problem is solved by a method indicated to a characterizing portion of claim 1.

[0007] By according to this invention, changing this flow rate until it makes very high a gas mass flow ratio of TEOS to ozone in early stages of a gaseous phase deposit and a gas mass flow ratio of TEOS to ozone reaches a small regular ratio succeedingly, Formation of a very homogeneous silicon oxide layer can be attained without causing change stoichiometrically.

[0008]

[Example] This invention is explained in full detail below based on one example.

[0009] In this example, the gas mass flow ratio of early TEOS to ozone containing gas is about 10% typically, and the gas mass flow ratio of about 1.5 minutes after reaches 0.4% of a steady-state value.

[0010] It is advantageous, if an early gas mass flow ratio is left, the gas mass flow of TEOS is held uniformly first and the gas mass flow of ozone is raised. While raising the gas mass flow of ozone even to the last steady-state value further succeedingly, the gas mass flow of TEOS is decreased even to the last steady-state value. Therefore, although the change is advantageously performed in nonlinear, it is also possible to change flow rate linearly.

[0011] The amount of oxygen contents of all the gas streams in this initial phase is decreased at the same time it raises the gaseous ozone flow formed with the ozone generator. This is proved by the process parameter of the 1st column of the table of this example indicated later, about ozone or the flow of TEOS, is written in those 2nd and 3rd columns, and is. Therefore, when oxygen / gaseous ozone flow is fixed enough, the rate of both gas of these changes from a low-concentration ozone daily dose to a high-concentration ozone daily dose.

[0012] If change to a regular gas mass flow ratio from early gas mass flow conditions is performed continuously, it is advantageous, but it is carried out by actually generally setting a

stage in time. In order to improve conditions required for the desensibility of a deposit process, the gas mass flow ratio in early stages of TEOS to ozone is changed slowly first, and measles is carried out after that and it is made to change to the last steady-state value comparatively promptly. as opposed to all the initial processes until it reaches the last steady-state value taking about 1.5 minutes -- this full time -- mostly, in addition, the early TEOS full flow will be fixed in the half, and, on the other hand, an ozone containing gas flow will be about 2.5 times the initial value. Therefore, at this time, are the whole, in addition the gas mass flow ratio of TEOS to ozone is about 4%. Subsequently, by reverse change produced to the gas mass flow and gaseous ozone flow of TEOS, the gas mass flow of TEOS will decrease [ three ] in about 2/of the initial value in the end of an initial process, and, on the other hand, an ozone flow rate will be 15 or more times of an initial gas flow.

[0013]The following table shows the outline about a process parameter possible as an example. About the parameter which is not indicated here like a pressure and temperature, it shall apply to 600 torr of a publicly known process, and about 400 \*\*.

[0014]

[Table 1]

Time	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	TEOS	[sccm]	[-sccm]	[sccm]	15	"5000	300	3000	11"	5000	500	3000	18	"5000	750
3000	15"	5000	1000.	2800	A	12"	4000	2000	[sccm]	*= standard gas flow / cm <sup>3</sup>	2000	2600	9"	3000	3000	2400	6"
2000	4000	2200	3"	1000	5000	2000X"	---	5000									

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a method of depositing a silicon oxide layer by the gaseous phase deposit activated by ozone under use of tetraethyl orthosilicate (TEOS), A precipitation method of a silicon oxide layer changing a high gas mass flow ratio of TEOS to early ozone to small regular flow rate by increasing ozone.

[Claim 2]A method according to claim 1, wherein a gas mass flow of early TEOS will be several times as large as a gaseous ozone flow and a gaseous ozone flow will be several times the gas mass flow of TEOS in regular flow rate.

[Claim 3]A method of leaving an initial condition, decreasing a gas mass flow of TEOS, and increasing a gaseous ozone flow according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A method of leaving initial flow rate, raising an ozone containing gas flow first, and holding a gas mass flow of TEOS uniformly according to claim 1 or 2.

[Claim 5]A method of one statement of claim 1 thru/or 4 reaching a regular gas mass flow ratio in about 1.5 minutes.

[Claim 6]A method of one statement of claim 1 thru/or 5 changing continuously a gas mass flow ratio of TEOS to ozone.

[Claim 7]A method of one statement of claim 1 thru/or 5 changing gradually a gas mass flow ratio of TEOS to ozone.

[Claim 8]A method of one statement of claim 1 thru/or 7 increasing in nonlinear slow subsequently to the first stage, and performing change of a gas mass flow ratio.

---

[Translation done.]

PC-8929  
③

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-306685

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
C 2 3 C 16/40			C 2 3 C 16/40	
		16/44	16/44	D
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	B

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全3頁)

(21) 出願番号	特願平8-132574	(71) 出願人	390039413 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュンヘン (番地なし)
(22) 出願日	平成8年(1996)5月1日	(72) 発明者	ツフオニミール ガブリク ドイツ連邦共和国 85604 ツオルネディング ヘルツォーク-ルードルフ-ヴェーク 25
(31) 優先権主張番号	19516669.8	(72) 発明者	オスワルト シュピンドラー ドイツ連邦共和国 85591 フアーターシユテツテン ロルチングシュトラッセ 16
(32) 優先日	1995年5月5日	(74) 代理人	弁理士 富村 潔
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 酸化ケイ素層の析出方法

(57) 【要約】

【課題】 オゾン活性化TEOSプロセスにより均質な酸化ケイ素層を形成する。

【解決手段】 テトラエチルオルトシリケート (TEOS) の使用下にオゾンにより活性化された気相析出により酸化ケイ素層を析出するが、その際オゾンに対するTEOSの初期の流量比をオゾンの増加により小さい定常流量比に変化させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラエチルオルトシリケート (TEOS) の使用下にオゾンにより活性化される気相析出により酸化ケイ素層を析出する方法において、初期のオゾンに対するTEOSの高いガス流量比をオゾンを増加することにより小さい定常流量比へ変化させることを特徴とする酸化ケイ素層の析出方法。

【請求項2】 初期のTEOSのガス流量がオゾンガス流量の数倍もあり、定常流量比ではオゾンガス流量がTEOSのガス流量の数倍になることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 初期条件から出発してTEOSのガス流量を減少し、オゾンガス流量を増大することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 初期流量比から出発してまずオゾン含有ガス流量を上昇させ、TEOSのガス流量を一定に保持することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項5】 定常ガス流量比に約1.5分後に達することを特徴とする請求項1ないし4の1つに記載の方法。

【請求項6】 オゾンに対するTEOSのガス流量比を連続的に変化させることを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【請求項7】 オゾンに対するTEOSのガス流量比を段階的に変化させることを特徴とする請求項1ないし5の1つに記載の方法。

【請求項8】 ガス流量比の変化を初期には緩慢に、次いで非直線的に増加して行うことを特徴とする請求項1ないし7の1つに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化ケイ素層の析出方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化ケイ素層はとりわけTEOS (テトラエチルオルトシリケート) に基づくいわゆる気相析出 (CVD) 法により形成可能である。ガス流にオゾンを添加することにより気相析出を活性化することは公知である。オゾン活性化TEOSプロセスにおいて種々の析出特性が基材に依存することは欠点である。従って熱酸化物の析出率がシリコンより低くなる。

【0003】 フジノ (K. Fujino)、ニシモト (Y. Nishimoto)、トクマス (N. Tokumasu) 及びマエダ (K. Maeda) による刊行物 J. Electrochem. Soc. 「大気圧下のTEOS及びオゾンCVD法における基材に対する析出特性の依存性 (Dependence of Deposition Characteristics on Base Materials in TEOS and Ozone CVD at Atmospheric Pressure)」第138巻、第2号、1991年2月、第550頁には、まず第1の層を低オゾン濃度で析出し、その後第2の層を所望の層厚に高オゾン濃度で析出するための改善方法が提案されている。この方法では2つの分離された層が生じるため、空洞の形成及び/又は化学量論的変動を伴う不均一な析出が行われることを確実に阻止できないという欠点がある。更にこのプロセスの技術的処理は両層の析出率を新たに調整しなければならないため煩雑になる。

【0004】 その後上述の文献と同じ著者等による刊行物 J. Electrochem. Soc. 「TEOS/O<sub>3</sub> 大気圧化学蒸着用基材の表面変態 (Surface Modification of Base Materials for TEOS/O<sub>3</sub> Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)」第139巻、第6号、1992年6月、第1690頁から、TEOSによるオゾン活性化された酸化ケイ素の気相析出には窒素又はアルゴンプラズマを使用することが知られている。その後行われる本来のTEOSプロセスに対して析出すべき層の均一な芽晶を達成するように表面を窒素プラズマに曝すことにより表面エネルギーを平均化する。アルゴンプラズマを使用する場合不均一層をスツパッタリングすることにより異なる表面の分子構造を排除するようにして表面エネルギーを均等化する。しかしこれらのプロセスもまた欠陥のある層品質及び不満足な再現性を来すため製造に使用するには問題がある。

【0005】  
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、オゾン活性化TEOSプロセスの際の上記の欠点を回避することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 この課題は請求項1の特徴部分に記載された方法により解決される。

## 【0007】

【0007】 本発明によれば、気相析出の初期にオゾンに対するTEOSのガス流量比を極めて高くし、引続きオゾンに対するTEOSのガス流量比が小さい定常比に到達するまでこの流量比を変化させることにより、化学量論的に変動を来すことなく極めて均質な酸化ケイ素層の形成を達成することができる。

【0008】  
【実施例】 本発明を1実施例に基づき以下に詳述する。

## 【0009】

【0009】 この実施例において典型的にはオゾン含有ガスに対する初期のTEOSのガス流量比は約10%であり、約1.5分後のガス流量比は定常値の0.4%に達する。

## 【0010】

【0010】 初期のガス流量比から出発して、まずTEOSのガス流量を一定に保持し、オゾンのガス流量を上昇させると有利である。引続きオゾンのガス流量を更にその最終定常値にまで上昇させる間にTEOSのガス流

量をその最終定常値にまで減少させる。従ってその変化は有利には非直線的に行われるが、しかし流量比を直線的に変化させることもまた可能である。

【0011】オゾン発生器で形成されたオゾンガス流量を上昇させると同時にこの初期相中の全ガス流の酸素分量を減少させる。このことは後に記載するこの実施例の表の第1欄のプロセスパラメータで立証されており、オゾン又はTEOSの流量についてはその第2及び第3欄に記載されている。従って酸素/オゾンガス流量が十分一定している場合これら両方のガスの割合は低濃度のオゾン分量から高濃度のオゾン分量へと変化する。

【0012】初期のガス流量条件から定常ガス流量比への変化が連続的に行われると有利であるが、しかし実際には一般に時間的に段階をおいて行われる。析出プロセスの脱センシビリティに必要な条件を改善するためにオゾンに対するTEOSの初期のガス流量比をまず緩慢に変化させ、その後はしかし比較的迅速に最終定常値に変

化させる。最終定常値に達するまでの全初期プロセスに約1.5分かかるのに対し、この全時間のほぼ半分で初期のTEOS全流量はなお一定しており、一方オゾン含有ガス流量は初期値のほぼ2.5倍となる。従ってオゾンに対するTEOSのガス流量比はこの時点では全体のなお約4%である。次いでTEOSのガス流量及びオゾンガス流量に生じる逆の変化によってTEOSのガス流量は初期プロセスの終わりにはその初期値の約2/3に減少され、一方オゾン流量は初期ガス流量の1.5倍以上になる。

【0013】次表は例として可能なプロセスパラメータについての概略を示すものである。圧力及び温度のようなここには記載されていないパラメータについては公知のプロセスの例えば600トル及び約400℃に準ずるものとする。

【0014】

【表1】

時間	O <sub>2</sub> [sccm] *	O <sub>3</sub> [sccm]	TEOS [sccm]
15"	5000	300	3000
11"	5000	500	3000
18"	5000	750	3000
15"	5000	1000	2800
12"	4000	2000	2600
9"	3000	3000	2400
6"	2000	4000	2200
3"	1000	5000	2000
X"	---	5000	2000

[sccm] \* = 標準ガス流量 / cm<sup>3</sup>